

⑪ Int. Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	⑬ 公開 平成1年(1989)6月23日
G 03 G 5/06	3 1 8	B-7381-2H	
// C 07 D 263/56		7624-4C	
277/66		7431-4C	
413/06	2 1 9	6761-4C	
	2 2 1	6761-4C	
	3 3 5	6761-4C	
413/10	2 1 3	6761-4C	
	2 1 5	6761-4C	
	2 1 9	6761-4C	
	2 2 1	6761-4C	
	3 3 3	6761-4C	
413/14	2 1 5	6761-4C	
417/10	2 1 5	6761-4C	
	2 2 1	6761-4C	
	3 3 3	6761-4C	
417/14	2 1 1	6761-4C	
		審査請求 未請求 発明の数 1 (全13頁)	

⑭ 発明の名称 電子写真感光体

⑮ 特 願 昭62-318581

⑯ 出 願 昭62(1987)12月18日

⑰ 発 明 者 鈴木 幸一 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

⑱ 出 願 人 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号

⑲ 代 理 人 弁理士 狩野 有

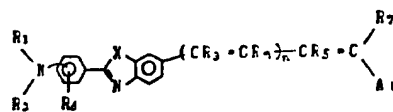
明 細 書

1. 発明の名称 電子写真感光体

2. 特許請求の範囲

(1) 下記一般式で示すスチリルベンズオキサゾールまたはスチリルベンズチアゾール化合物を含む層を有することを特徴とする電子写真感光体。

一般式



式中、 $R_1$  および  $R_2$  は置換基を有してもよいアルキル基、アリール基、アラルキル基またはヘテロ環基を示し、 $R_3$ 、 $R_4$  は同じであっても異なってもよい。また  $R_1$ 、 $R_2$  は共同で環を形成してもよい。

$R_5$ 、 $R_6$  および  $R_7$  は水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、アリール基、アラルキル

基またはヘテロ環基を示し、 $R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}$  はおなじであっても異なってもよい。

$R_{11}$  は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子またはニトロ基を示す。

$R_{12}$  は水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、アリール基、アラルキル基またはヘテロ環基を示す。

$A$  は置換基を有してもよいアリール基またはヘテロ環基を示す。

また  $R_{13}$ 、 $A$  は共同で環を形成してもよい。

$X$  は酸素原子または硫黄原子を示す。

$n$  は0または1の整数を示す。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は電子写真感光体に関し、詳しくは改善された電子写真特性を与える低分子の有機光導電体を有する電子写真感光体に関する。

【従来の技術】

従来、電子写真感光体で用いる光導電材料としてヤレン、酸化カドミウム、酸化亜鉛などの無機

系光導電材料が知られている。これらの光導電材料は、数多くの利点、例えば暗所で適当な電位に帯電できること、暗所で電荷の逸散が少ないことあるいは光照射によって速やかに電荷を逸散できるなどの利点を有する反面、各種の欠点を有している。例えば、セレン系感光体では温度、湿度、圧力などの要因で容易に結晶化が進み、特に昇温気温度が40℃を越えると結晶化が著しくなり、帯電性の低下や画像に白い斑点が発生するといった欠点がある。硫化カドミウム系感光体は多湿の環境下で安定した感度が得られない点や酸化亜鉛系感光体ではローズベンガルに代表される増感色素による増感効果を必要としているが、このような増感色素がコロナ帯電による帯電劣化や露光光による光退色を生じるため長期に亘り安定した画像を与えることができない欠点を有している。

一方、ポリビニルカルバゾールをはじめとする各種の有機光導電性ポリマーが提案されてきたが、これらのポリマーは前述の無機系光導電材料に比べ成膜性、経量性などの点で優れているにもか

かわらず今日までその実用化が困難であったのは、未だ十分な成膜性が得られておらず、また感度、耐久性および環境変化による安定性の点で無機系光導電材料に比べ劣っているためであった。また米国特許第4150987号明細書などに記載のヒドラゾン化合物、米国特許第3837851号明細書などに開示のトリアールヒドラゾリン化合物、特開昭51-94828号公報、特開昭51-94829号公報などに記載の9-スチリルフンスラセン化合物などの低分子の有機光導電体が提案されている。このような低分子の有機光導電体は、使用するバインダーを適当に選択することによって、有機光導電性ポリマーの分野で問題となっていた成膜性の欠点を解消できるようになったが、感度の点で十分なものとは言えない。

このようなことから、近年、感光層を電荷発生層と電荷輸送層に機能分離させた積層構造体が提案された。この積層構造を感光層とした電子写真感光体は、可視光に対する感度、電荷保持力、表面強度などの点で改善できるようになった。

3

このような電子写真感光体は、例えば米国特許第3837851号明細書、米国特許第3871882号明細書などに記載されている。

しかし、従来の低分子の有機光導電体を電荷輸送層に用いた電子写真感光体では、感度、特性が必ずしも十分でなく、特に繰り返し帯電および露光を行なった際には明部電位と暗部電位の変動が大きく改善すべき点がある。

【発明が解決しようとする問題点】

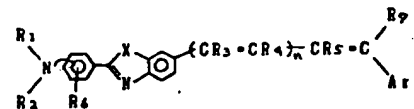
本発明の目的は、前述の欠点または不利を解消した電子写真感光体を提供すること、新規な電子写真感光体を提供すること、電荷発生層と電荷輸送層に機能分離した積層型感光層における新規な電荷輸送物質を提供することにある。

【問題点を解決する手段、作用】

本発明は、下記一般式で示すスチリルベンゾオキサゾールまたはスチリルベンゾチアゾール化合物を含有する層を有することを特徴とする電子写真感光体から構成される。

一般式

4



式中、R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> は置換基を有してもよいアルキル基、アリール基、アラールキル基またはヘテロ環基を示し、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> は同じであっても異なってもよい。また R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> は共同で環を形成してもよい。

R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub> および R<sub>5</sub> は水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、アリール基、アラールキル基またはヘテロ環基を示し、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub> はおなじであっても異なってもよい。

R<sub>6</sub> は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子またはニトロ基を示す。

R<sub>7</sub> は水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、アリール基、アラールキル基またはヘテロ環基を示す。

Ar は置換基を有してもよいアリール基またはヘテロ環基を示す。

5

6

また  $R_7$ 、 $A_1$  は共同で環を形成してもよい。

$X$  は酸素原子または硫黄原子を示す。

$n$  は 0 または 1 の整数を示す。

具体的には、 $R_1$  および  $R_2$  としてはメチル、エチル、プロピル、ブチル、フェニル、ナフチル、ベンジル、フェネチル、ナフチルメチル、フリル、チオニル、ベンゾチオニル、ビリジル、キノイルなどの基が挙げられ、上記基の置換基としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子、メチル、エチル、プロピル、ブチルなどのアルキル基、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、フェノキシなどのアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、モルホリノ、ピペリジノなどの置換アミノ基などが挙げられる。

また、 $R_3$ 、 $R_2$  の置換する窒素原子と共に 5 ~ 7 員環を形成してもよい。

$R_3$ 、 $R_4$  および  $R_5$  としてはメチル、エチル、プロピル、ブチル、フェニル、ナフチル、ベンジル、フェネチル、ナフチルメチル、フリル、チオニル、ベンゾチオニル、ビリジル、キノイルな

どの基が挙げられ、上記基の置換基としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子、メチル、エチル、プロピル、ブチルなどのアルキル基、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、フェノキシなどのアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、モルホリノ、ピペリジノなどの置換アミノ基などが挙げられる。

$R_6$  としてはメチル、エチル、プロピル、ブチル、メチキシ、エトキシ、プロポキシ、フェノキシ、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられる。

$R_7$  としてはエチル、プロピル、ブチル、フェニル、ナフチル、ベンジル、フェネチル、ナフチルメチル、フリル、チオニル、ベンゾチオニル、ビリジル、キノイルなどの基が挙げられ、上記基の置換基としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子、メチル、エチル、プロピル、ブチルなどのアルキル基、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、フェノキシなどのアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、モルホリノ

7

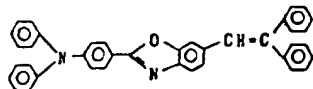
、ピペリジノなどの置換アミノ基などが挙げられる。

$A_1$  としてはフェニル、ナフチル、ビリジル、キノイルなどの基が挙げられ、上記基の置換基としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子、メチル、エチル、プロピル、ブチルなどのアルキル基、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、フェノキシなどのアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、モルホリノ、ピペリジノなどの置換アミノ基などが挙げられる。

また、 $R_7$  と  $A_1$  は、結合する炭素原子と共に 5 ~ 7 員環を形成してもよい。

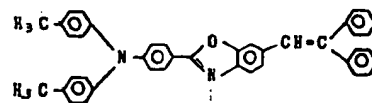
以下に一般式で示すスチリルベンズオキサゾールまたはスチリルベンズチアゾール化合物の代表例を列挙する。

例示化合物 (1)

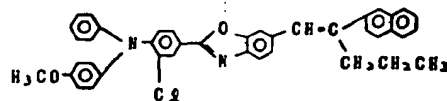


例示化合物 (2)

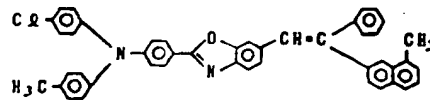
8



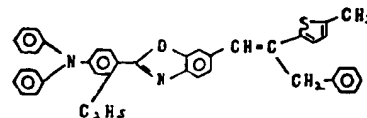
例示化合物 (3)



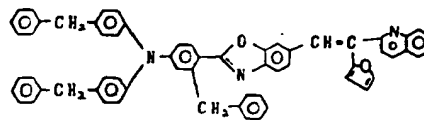
例示化合物 (4)



例示化合物 (5)

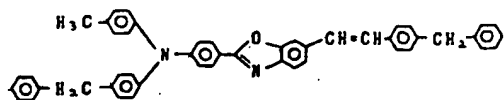


例示化合物 (6)

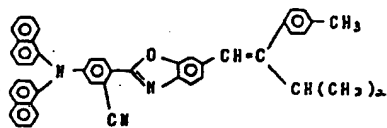


例示化合物 (7)

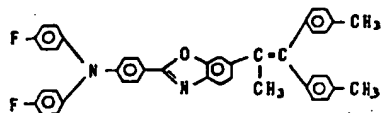
9



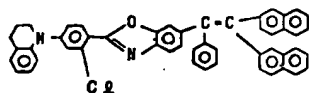
例示化合物 ( 8 )



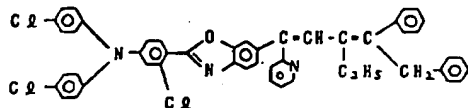
例示化合物 ( 9 )



例示化合物 ( 1 0 )

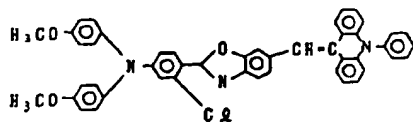


例示化合物 ( 1 1 )

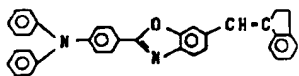


例示化合物 ( 1 2 )

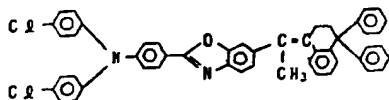
1 1



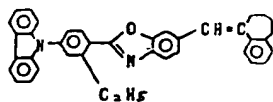
例示化合物 ( 1 8 )



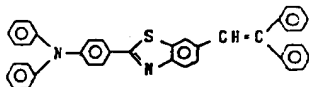
例示化合物 ( 1 9 )



例示化合物 ( 2 0 )

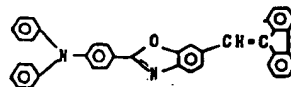


例示化合物 ( 2 1 )

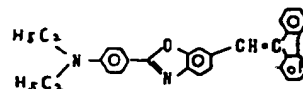


例示化合物 ( 2 2 )

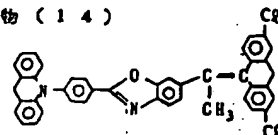
1 3



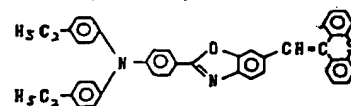
例示化合物 ( 1 3 )



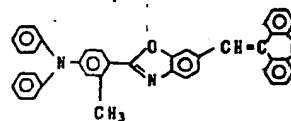
例示化合物 ( 1 4 )



例示化合物 ( 1 5 )

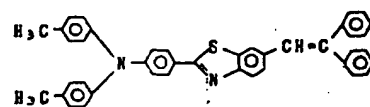


例示化合物 ( 1 6 )

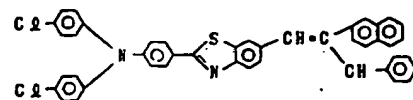


例示化合物 ( 1 7 )

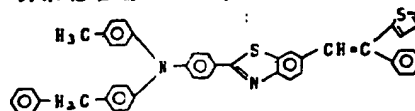
1 2



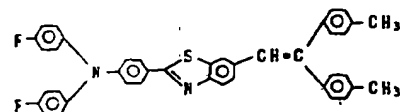
例示化合物 ( 2 3 )



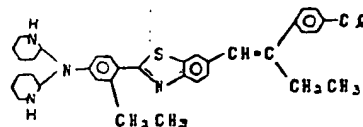
例示化合物 ( 2 4 )



例示化合物 ( 2 5 )

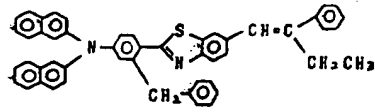


例示化合物 ( 2 6 )

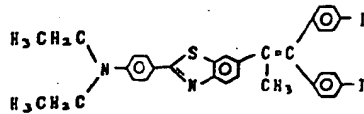


例示化合物 ( 2 7 )

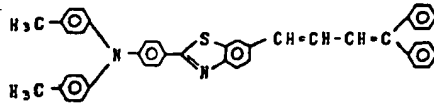
1 4



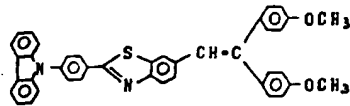
例示化合物 (28)



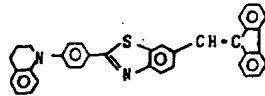
例示化合物 (29)



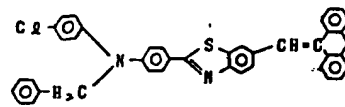
例示化合物 (30)



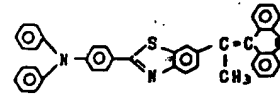
例示化合物 (31)



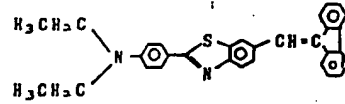
例示化合物 (32)



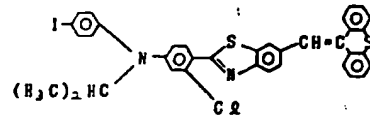
例示化合物 (33)



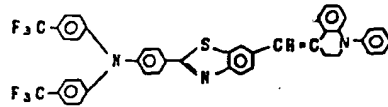
例示化合物 (34)



例示化合物 (35)



例示化合物 (36)



上記例示化合物 (1) の合成法について説明す

15

ると、p-ニトロ安息香酸から塩化チオニルを用い酸クロライドを得、これをo-ヒドロキシ-p-メチルアニリンと反応させ、アミド化合物を得、次にニトロ基を塩化鉄を用い還元しアミンとした後、ポリリン酸で脱水閉環し、ベンゾオキサゾール化合物を得た。さらにウルマン反応を行ないアミンをジフェニル化し、メチル基を酸化し、アルデヒドとした。これとベンズヒドリドブロマイドのWittig試薬でWittig反応を行ない、目的化合物を得た。収率9.4%

例示化合物 (1) :  $C_{29}H_{21}ON_2$

元素分析値	理論値 (%)	測定値 (%)
C	86.64	86.62
H	5.22	5.24
N	5.18	5.15

本発明の好ましい具体例では、感光層を電荷発生層と電荷輸送層に機能分離した電子写真感光体の電荷輸送物質に前記一般式で示すスチリルベンゾオキサゾールまたはスチリルベンズチアゾール

17

16

化合物を用いることができる。

本発明による電荷輸送層は、前記一般式で示すスチリルベンゾオキサゾールまたはスチリルベンズチアゾール化合物と結着剤とを適当な溶剤に溶解せしめた溶液を塗布し、乾燥せしめることにより形成させることが好ましい。ここに用いる結着剤としては、例えばポリアリレート、ポリスルホン、ポリアミド、アクリル樹脂、アクリロニトリル樹脂、メタクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル、アルキド樹脂、ポリカーボネート、ポリウレタンあるいはこれら樹脂の繰り返し単位のうち2以上を含む共重合体、例えばスチレン-ブタジエンコポリマー、スチレン-アクリロニトリルコポリマー、スチレン-マレイン酸コポリマーなどが挙げられる。また、このような絶縁性ポリマーの他に、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルアンソラセンやポリビニルピレンなどの有機光導電性ポリマーも使用できる。

この結着剤と前記スチリルベンゾオキサゾール

18

またはスチリルベンズチアゾール化合物との配合割合は、結着剤 100 重量部当り、スチリルベンズチアゾールまたはスチリルベンズチアゾール化合物を 10～500 重量部とすることが好ましい。

電荷輸送層は、下述の電荷発生層と電気的に接続されており、電界の存在下で電荷発生層から注入された電荷キャリアを受け取るとともに、これらの電荷キャリアを表面まで輸送できる機能を有している。この際、この電荷輸送層は、電荷発生層の上に積層されていてもよく、また、電荷発生層の下に積層されていてもよい。しかし、電荷輸送層は電荷発生層の上に積層されていることが望ましい。この電荷輸送層は、電荷キャリアを輸送できる限界があるので必要以上に膜厚を厚くすることができない。一般的には 5～30 μm、好ましい範囲は 15～25 μm である。

このような電荷輸送層を形成する際に用いる有機溶剤は、使用する結着剤の種類によって異なりまたは電荷発生層や下述する下引層を溶解しな

いものから選択することが好ましい。具体的な有機溶剤としてはメタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジクロロヘキサノンなどのケトン類、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類、ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチルなどのエステル類、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエチレン、四塩化炭素、トリクロロエチレンなどの脂肪族ハロゲン化炭化水素類あるいはベンゼン、トルエン、キシレン、モノクロルベンゼン、ジクロルベンゼンなどの芳香族類などを用いることができる。

塗工は模倣コーティング法、スプレーコーティング法、スピナーコーティング法、ビードコーティング法、マイヤーバーコーティング法、ブレードコーティング法、ローラーコーティング法、

19

カーテンコーティング法などのコーティング法を用いて行なうことができる。

乾燥は、室温における自然乾燥後、加熱乾燥する方法が好ましい。加熱乾燥は 30～200℃の温度で 5分～2時間の範囲で静止または送風下で行なうことができる。

本発明における電荷輸送層には、種々の添加剤を含有させることができる。かかる添加剤としてはジフェニル、塩化ジフェニル、オーターフェニル、パーターフェニル、ジブチルフタレート、ジメチルグリコールフタレート、ジオクチルフタレート、トリフェニルリン酸、メチルナフタリン、ベンゾフェノン、塩素化パラフィン、ジラウリルチオプロピオネート、3,5-ジニトロサリチル酸、各種フルオロカーボン類などが挙げられる。

本発明で用いる電荷発生層は、セレン、セレンエテル、アモルファスシリコンなどの無機系の電荷発生物質、ピリウム系染料、チアピリウム系染料、アズレニウム系染料、チアシアニン系染料、キノシアニン系染料などのカチオン染料、

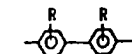
20

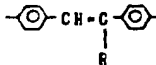
フクロシヤニン系染料、アントアントロン系染料、ジベンズピレンキノロン系染料、ピラントロン系染料などの多環キノロン染料、インジゴ系染料、キナクリドン系染料、アゾ染料などの有機系の電荷発生物質から選ばれた別個の蒸着層あるいは側面分枝層を用いることができる。

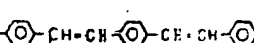
本発明に使用される上記電荷発生物質のうち、特にアゾ染料は多数にわたっており、構造を特定することは難しいが、以下に特に効果の高いアゾ染料の構造を具体的に記載する。

アゾ染料の一般式として下記のように中心骨格を A、カプラー部分を Cp とし、n = 2 あるいは 3 とする。  $A-(N=N-Cp)_n$

A の代表的な具体例

A-1  (R は水素原子、塩素原子、メトキシ基)

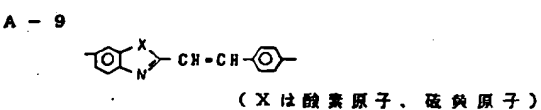
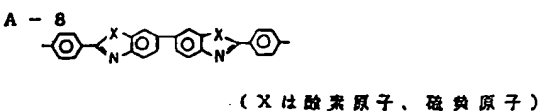
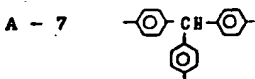
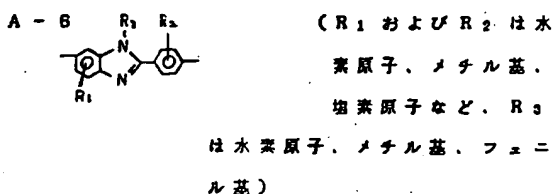
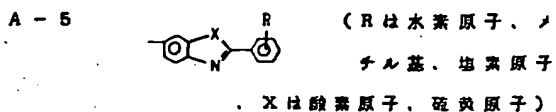
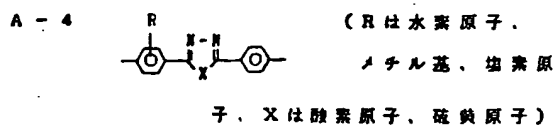
A-2  (R は水素原子、シアノ基)

A-3  (R は水素原子、シアノ基)

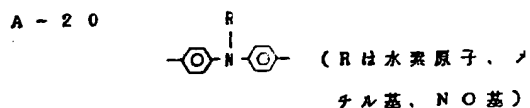
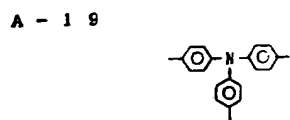
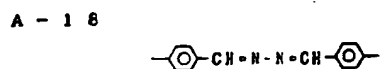
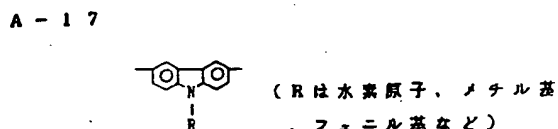
21

—552—

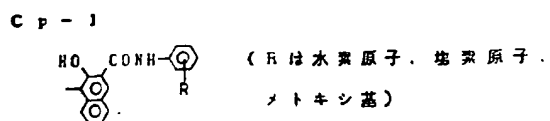
22



23

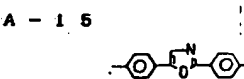
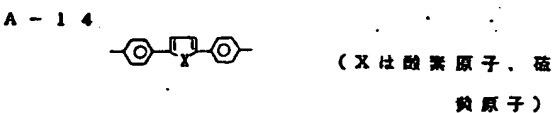
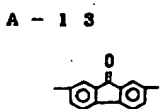
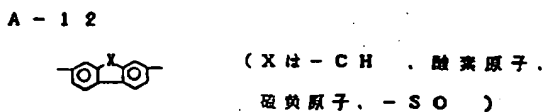
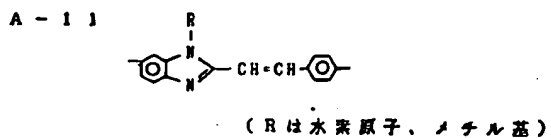
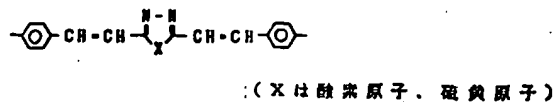


前記 Cp の代表的具体例



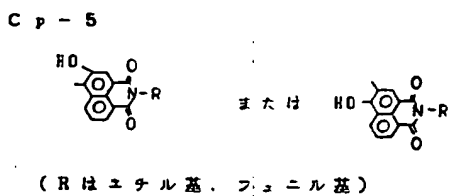
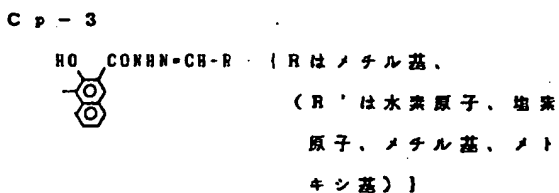
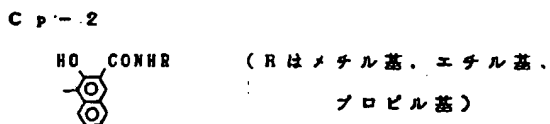
25

A - 10



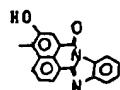
A - 16

24

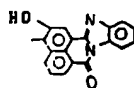


Cp - 6

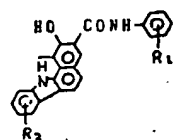
26



または



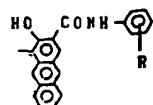
C p - 7



(R<sub>1</sub> は水素原子、塩素原子、ニトロ基、エチル基、メトキシ基、

R<sub>2</sub> は水素原子、塩素原子、フッ素原子)

C p - 8



(R は水素原子、塩素原子、エチル基、メトキシ基、ニトロ基など)

などが挙げられる。

これら中心骨格 A およびカブラー C p を随時組合せることにより、電荷発生物質となるアゾ顔料を形成する。

電荷発生層は前述の電荷発生物質を適当な結着剤に分散させ、これを基体の上に塗工することによって形成でき、また真空蒸着装置により蒸着膜

27

ルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類、ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチルなどのエステル類、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロルエチレン、四塩化炭素、トリクロルエチレンなどの脂肪族ハロゲン化炭化水素類あるいはベンゼン、トルエン、キシレン、リグロイン、モノクロルベンゼン、ジクロルベンゼンなどの芳香族類などを用いることができる。

塗工は浸漬コーティング法、スプレーコーティング法、スピンナーコーティング法、ブレードコーティング法、マイヤーバーコーティング法、ブレードコーティング法、ローラーコーティング法、カーテンコーティング法などのコーティング法を用いて行なうことができる。

電荷発生層は、十分な吸光度を得るためにできる限り多くの前記有機光導電体を含有し、かつ、発生した電荷キャリアの飛程を短くするために、

とすることにより形成することができる。

電荷発生層を塗工によって形成する際に用いる結着剤としては広範な絶縁性樹脂から選択でき、またポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルアントラセンやポリビニルピレンなどの有機光導電性ポリマーから選択できる。好ましくはポリビニルブチラール、ポリアリレート(ビスフェノール A とフタル酸の縮重合体など)、ポリカーボネート、ポリエステル、フェノキシ樹脂、ポリ酢酸ビニル、アクリル樹脂、ポリアクリルアミド、ポリアミド、ポリビニルピリジン、セルロース系樹脂、ウレタン樹脂、カゼイン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンなどの絶縁性樹脂を挙げることができる。電荷発生層中に含有する樹脂は 80 重量%以下、好ましくは 40 重量%以下が適している。

塗工の際に用いる有機溶剤としては、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、N、N-ジメチルホ

28

リン酸、例えば 5 μm 以下、好ましくは 0.01 ~ 1 μm の膜厚をもつ導電層とすることが好ましい。このことは、入射光量の大部分が電荷発生層で吸収されて多くの電荷キャリアを発生すること、さらに発生した電荷キャリアを再結合やトラップにより失活することなく電荷輸送層に注入する必要があることに起因している。

電荷発生層と電荷輸送層の積層構造からなる感光層は、導電性支持体の上に設けられる。導電性支持体としては、支持体自体が導電性を有する、例えばアルミニウム、アルミニウム合金、銅、亜鉛、ステンレス、バナジウム、モリブデン、クロム、チタン、ニッケル、インジウム、金や白金などを用いることができ、その他にアルミニウム、アルミニウム合金、酸化インジウム、酸化錫、酸化インジウム-酸化錫合金などを真空蒸着法によって被膜形成された層を有するプラスチック(例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、アクリル樹脂、ポリフッ化エチレンなど)、導電性粒子(例

29

—554—

30



えばアルミニウム粉末、酸化チタン、酸化錫、酸化亜鉛、カーボンブラック、銀粒子などを適当な結着剤とともにプラスチックまたは前記導電性支持体の上に被覆した支持体、導電性粒子をプラスチックや紙に含浸した支持体や導電性ポリマーを有するプラスチックなどを用いることができる。

導電性支持体と感光層の間にバリアー機能と接着力を有する下引層を設けることもできる。

下引層はカゼイン、ポリビニルアルコール、ニトロセルロース、エチレン-アクリル酸コポリマー、ポリアミド、(ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、共重合ナイロン、アルコキシメチル化ナイロンなど)、ポリウレタン、ゼラチン、酸化アルミニウムなどによって形成できる。

下引層の膜厚は、0.1~5 $\mu$ m、好ましくは0.5~3 $\mu$ mが適当である。

導電性支持体、電荷発生層、電荷輸送層の順に積層した感光体を用いる場合において、本発明に用いる一般式で示すスチリルベンズオキサゾールまたはスチリルベンズチアゾール化合物は、正孔

輸送性であるので、電荷輸送層表面を負に帯電する必要があり、帯電後露光すると露光部では電荷発生層において生成した正孔が電荷輸送層に注入され、その後表面に達して負電荷を中和し、表面電位の減衰が生じ未露光部との間に静電コントラストが生じる。現像時には正荷電性トナーを用いる必要がある。

本発明の別の具体例では、前述のアゾ系顔料あるいは米国特許第3554745号明細書、同第3567438号明細書、同第3586500号明細書などに開示のピリリウム染料、チアピリリウム染料、セレナピリリウム染料、ベンゾピリリウム染料、ベンゾチアピリリウム染料、ナフトピリリウム染料などの光導電性を有する顔料や染料を増感剤としても用いることができる。

また別の具体例では、米国特許第3684502号明細書に開示のピリリウム染料とアルキリデンジアリーレン部分を有する電気絶縁重合体との共晶錯体を増感剤として用いることもできる。この共晶錯体は、例えば4-[4-ビス-(2-ク

## 31

ロロエチル)アミノフェニル]-2,6-ジフェニルチアピリリウムパークロレートとポリ(4,4'-イソプロピリデンジフェニレンカーボネート)をハロゲン化炭化水素系溶剤(例えばジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、1,1-ジクロロエタン、1,2-ジクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、クロロベンゼン、ブロモベンゼン、1,2-ジクロロベンゼン)に溶解した後、これを非極性溶剤(例えばヘキサン、オクタン、デカン、2,2,4-トリメチルベンゼン、リグロイン)を加えることによって粒子状共晶錯体として得られる。

この具体例における電子写真感光体には、スチレン-ブタジエンコポリマー、シリコン樹脂、ビニル樹脂、塩化ビニリデン-アクリロニトリルコポリマー、スチレン-アクリロニトリルコポリマー、ビニルアセテート-塩化ビニルコポリマー、ポリビニルブチラール、ポリメチルメタクリレート、ポリ-N-ブチルメタクリレート、ポリエステル類、セルロースエステル類などを結着剤と

## 32

して含有することができる。

本発明の電子写真感光体は、電子写真複写機に利用するのみならず、レーザープリンター、CRTプリンター、電子写真式製版システムなどの電子写真応用分野にも広く用途を有する。

本発明の電子写真感光体は高感度であり、また繰り返し帯電および露光を行なったときの明部電位と暗部電位の変動が小さい利点を有している。

## 【実施例】

## 実施例1

β型銅フタロシアニン(商品名Lionol Blue NCB Toner東洋インキ製)を水、エタノールおよびベンゼン中で順次溶解後、濾過して精製した顔料7g、デュボン社製の商品名ポリエステルアドヒーズ49,000(固形分20%)14g、トルエン35g、ジオキサソ35gを混合し、ボールミルで6時間分散することによって塗工液を調製した。

この塗工液をアルミニウムシート上に乾燥膜厚が0.5 $\mu$ mとなるようにマイヤーバーで塗布し

て電荷発生層を形成した。

次に電荷輸送物質として前記例示化合物(1)を7gとポリカーボネート(商品名バンライトK-1300、帝人化成製)7gとをテトラヒドロフラン35gとクロロベンゼン35gの混合溶媒中に攪拌溶解させて得た溶液を先の電荷発生層の上に、マイヤーバーで塗布し、乾燥膜厚が20μmの電荷輸送層を設け、二層構成からなる感光層を有する電子写真感光体を作成した。

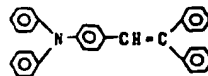
この電子写真感光体を川口電機製静電複写紙試験装置 Model-SP-428を用いてスタック方式で-5KVでコロナ帯電し、暗所で1秒間保持した後、照度5ルクスで露光し帯電特性を測定した。

帯電特性としては、表面電位( $V_0$ )と1秒間暗減衰させた時の電位( $V_1$ )を1/2に減衰するに必要な露光量( $E_{1/2}$ )を測定した。

さらに、繰り返し使用した時の明部電位と暗部電位の変動を測定するために、上記電子写真感光体をキヤノン製、PPC複写機商品名NP-1

502の感光ドラム用シリンダーに貼り付けて、同様で50,000枚複写を行ない、初期と50,000枚複写後の明部電位( $V_L$ )および暗部電位( $V_D$ )の変動を測定した。

また前記例示化合物(1)の代りに下記構造式を有する化合物を用いて全く同様の操作により、比較試料1を作成、同様に特性を測定した。



特開昭60-93445公報

結果を示す。

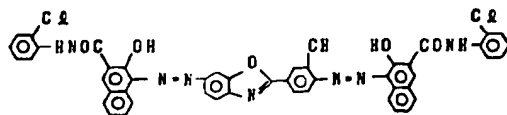
	$V_0$ (-V)	$V_1$ (-V)	$E_{1/2}$ (lux, sec)
実施例1	690	680	1.9
比較例1	700	665	3.6
初期 5万枚耐久後			
実施例1	$V_D$ (-V)	690	670
	$V_L$ (-V)	130	160
比較例1	$V_D$ (-V)	700	600
	$V_L$ (-V)	140	230

35

上記の結果から、本発明電子写真感光体は、比較試料に比べ、感度、耐久使用時の電位安定性共に優れている。

#### 実施例2~14

実施例1で用いた電荷輸送物質に代えて、例示化合物(2)、(3)、(5)、(7)、(9)、(14)、(18)、(23)、(25)、(27)、(31)、(33)、(35)を用い、電荷発生物質として下記顔料を用い、



他は、実施例1と全く同様の方法によって実施例2~14に対応する電子写真感光体を作成し、同様な方法で電子写真特性を測定した。

結果を次に示す。

実施例	例示化合物	$V_0$ (-V)	$V_1$ (-V)	$E_{1/2}$ (lux, sec)
2	(2)	695	690	1.7
3	(3)	700	690	1.2

37

4	(5)	695	675	2.8
5	(7)	705	690	3.4
6	(9)	700	670	1.9
7	(14)	700	680	2.0
8	(18)	690	665	1.9
9	(23)	700	690	2.0
10	(25)	705	680	3.6
11	(27)	695	670	2.8
12	(31)	700	665	1.7
13	(33)	695	685	3.7
14	(35)	695	690	2.3

実施例	初期		5万枚耐久後	
	$V_D$ (-V)	$V_L$ (-V)	$V_D$ (-V)	$V_L$ (-V)
2	695	135	690	155
3	695	135	690	145
4	690	145	670	165
5	700	140	685	150
6	690	140	660	170
7	685	135	670	155

-556-

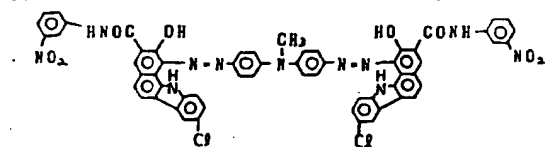
38

8	680	140	655	170
9	690	135	675	165
10	690	145	650	180
11	680	140	670	165
12	680	145	655	165
13	685	140	675	155
14	695	145	690	150

## 実施例 15

アルミニウムシリンダー上にカゼインのアンモニア水溶液（カゼイン 11.2 g、28% アンモニア水 1 g、水 222 ml）を被覆コーティング法で塗工し、乾燥して塗工量 1.0 g/m<sup>2</sup> の下引層を形成した。

次に下記構造式で示す電荷発生物質 1 重量部、



ブチラール樹脂（商品名エスレック BM-2、積水化学工業製）1 重量部とイソプロピルアルコール

39

体レーザー（発振波長 780 nm）を用いた。結果を示す。

$$V_0 : -690 \text{ V}$$

$$\text{電位保持率} \left( \frac{V_K}{V_0} \times 100 \right) : 95 \%$$

$$E_{1/2} : 1.9 \mu\text{J}/\text{cm}^2$$

次に、この感光体を同上の半導体レーザーを備えた反転現像方式の電子写真方式プリンターであるレーザービームプリンター（商品名 LBP-CX、キャノン工業製）の感光体に置き代えてセットし、実験の画像形成テストを行なった。

条件は以下のとおりである。

一次帯電後の表面電位：-700 V、像露光後の表面電位：-150 V、転写電位：+700 V、現像剤極性：自極性、プロセススピード：50 mm/sec、現像条件（現像バイアス）：-450 V、像露光スキャン方式：イメージスキャン、一次帯電前露光：50 lux, sec の赤色全面露光、画像形成は、レーザービームを文字信号および画像信号に従ってラインスキャンして行なったが、文字、画像共に良好なプリントが得られ

41

30 重量部とをボールミル分散機で 4 時間分散した。この分散液を先の下引層の上に被覆コーティング法で塗工し、乾燥して、電荷発生層を形成した。膜厚は 0.3 μm であった。

次に、例示化合物（2）の電荷輸送物質 1 重量部、ポリスルホン（商品名 P1700、ユニオンカーバイド社）1 重量部とモノクロルベンゼン 6 重量部を混合し、攪拌機で攪拌溶解した。

この液を電荷発生層の上に被覆コーティング法で塗工し、乾燥して電荷輸送層を形成した。このときの膜厚は 12 μm であった。

こうして作成した感光体に -5 KV のコロナ放電を行なった。

このときの表面電位（初期電位  $V_0$ ）を測定した。さらに、この感光体を 5 秒間暗所で放置した後の表面電位を測定した（減衰）。

感度は暗減衰した後の電位  $V_K$  を 1/2 に減衰するに必要な露光量（ $E_{1/2}$  μJ/cm<sup>2</sup>）を測定することによって評価した。この際、光源としてガリウム/アルミニウム/ヒ素の三元系半導

40

た。

## 実施例 16

4-(4-ジメチルアミノフェニル)-2,6-ジフェニルチアピリリウムパークロレート 3 g と前記例示化合物（7）を 5 g をポリエステル（ポリエステルアドヒーズ 49000、デュポン社製）のトルエン-ジオキサン（50：50）溶液 100 ml に混合し、ボールミルで 6 時間分散した。この分散液を乾燥後の膜厚が 15 μm となるようにマイカーバーでアルミニウムシート上に塗布した。

このようにして作成した感光体の電子写真特性を実施例 1 と同様の方法で測定した。その結果を示す。

$$V_0 : -700 \text{ V}, V_1 : -695 \text{ V}$$

$$E_{1/2} : 2.4 \text{ lux, sec}$$

初期

$$V_D : -695 \text{ V}, V_L : -145 \text{ V}$$

5 万枚耐久後

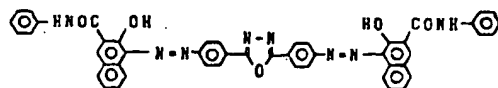
$$V_D : -680 \text{ V}, V_L : -165 \text{ V}$$

42

## 実施例 17

アルミ板上にカゼインのアノニア水溶液（前出）をマイヤーバーで塗布乾燥し、膜厚が $1\mu\text{m}$ の接着層を形成した。

次に下記構造のジスアゾ顔料5gと



ブチラール樹脂（ブチラール化度63モル%）の2gをエタノール95mlに溶かした液と共に分散した後、接着層上に塗工し、乾燥後の膜厚が $0.4\mu\text{m}$ となる電荷発生層を形成した。

次に、前記例示化合物（34）を5gとポリ（4,4'-ジオキシジフェニル-2,2-プロパンカーボネート（粘度平均分子量3万）5gをジクロロメタン150mlに溶かした液を電荷発生層上に塗布、乾燥し、膜厚 $1.1\mu\text{m}$ の電荷輸送層を形成して電子写真感光体を製造した。

この電子写真感光体の電子写真特性を実施例1と同様の方法で測定した。結果を示す。

43

るまで同条件を保持した後、グロー放電を中止した。その後加熱ヒーター、高周波電源をオフ状態とし、支持体温度が $100^\circ\text{C}$ になるのを待ってから水素ガス、シランガスの流出バルブを閉じ、一旦、槽内を $10^{-5}\text{torr}$ 以下にした後、大気圧に戻し、支持体を取り出した。

次いでこのアモルファスシリコン膜の上に電荷輸送物質として例示化合物（16）を用いる他は実施例1と同様にして電荷輸送層を形成した。

こうして得られた感光体を帯電露光実験装置に設置し、 $-6\text{KV}$ でコロナ帯電し、直ちに光像を照射した。光像はタングステンランプ光源を用い、透過型のテストチャートを通して照射された。

その後、ちに正荷電性の現像剤（トナーとキャリアーを含む）を感光体表面にカスケードすることにより感光体表面に良好なトナー画像を得た。

## 実施例 18

4-（4-ジメチルアミノフェニル）-2,6-ジフェニルチアピリウムパークロレート3gとポリ（4,4'-イソプロピリデンジフェニル

$V_0 : -700\text{V}$

$V_1 : -690\text{V}$

$E1/2 : 2.3\text{lux}\cdot\text{sec}$

初期 5万枚耐久後

$V_D : -690\text{V}$   $V_D : -670\text{V}$

$V_L : -140\text{V}$   $V_L : -165\text{V}$

## 実施例 18

表面が清浄にされた $0.2\text{mm}$ 厚のモリブデン板（支持体）をグロー放電蒸着槽内の所定位置に固定した。次に槽内を排気し、約 $5\times 10^{-6}\text{torr}$ の真空度にした。その後ヒーターの入力電圧を上昇させモリブデン支持体温度を $150^\circ\text{C}$ に安定させた。その後水素ガスとシランガス（水素ガスに対し15容量%）を槽内へ導入し、ガス流量と蒸着槽メインバルブを調整して $0.5\text{torr}$ に安定させた。

次に誘導コイルに $5\text{MHz}$ の高周波電力を投入し槽内のコイル内部にグロー放電を発生させ $30\text{W}$ の入力電力とした。上記条件で支持体上にアモルファスシリコン膜を成長させ膜厚が $2\mu\text{m}$ とな

44

ンカーボネート）3gとをジクロロメタン200mlに十分に溶解した後、トルエン100mlを加え共晶錯体を沈殿させた。この沈殿物を遠心した後、ジクロロメタンを加えて再溶解し、次いでこの溶液にn-ヘキサン100mlを加えて共晶錯体の沈殿物を得た。

この共晶錯体5gをポリビニルブチラール2gを含有するメタノール溶液95mlに加え6時間ボールミルで分散した。この分散液をカゼイン層を有するアルミ板上に乾燥後に膜厚が $0.4\mu\text{m}$ となるようにマイヤーバーで塗布し、電荷発生層を形成した。

次にこの電荷発生層の上に例示化合物（18）を用いる他は、実施例1と同様にして電荷輸送層の被覆層を形成した。

こうして作成した感光体について電子写真特性を実施例1と同様の方法によって測定した。

結果を示す。

$V_0 : -695\text{V}$   $V_1 : -685\text{V}$

$E1/2 : 3.4\text{lux}\cdot\text{sec}$

45

46

初 期

 $V_D : -690V, V_L : -145V$ 

5 万枚耐久後

 $V_D : -660V, V_L : -195V$ 

実施例 20

実施例 19 で用いた共晶箔体と同様のもの 5 g と前記例示化合物 (25) の 5 g をポリエステル (前出) のテトラヒドロフラン液 150 ml に加えて十分に混合攪拌した。

この液をアルミニウムシート上にマイヤーバーにより乾燥後の膜厚が  $15\mu m$  となるように塗布した。

この感光体の電子写真特性を実施例 1 と同様の方法で測定した。結果を示す。

 $V_D : -700V, V_L : -690V$  $E_1 / 2 : 2.5 \text{ lux, sec}$ 

初 期

 $V_D : -690V, V_L : -140V$ 

5 万枚耐久後

 $V_D : -675V, V_L : -150V$ 

【発明の効果】

本発明の電子写真感光体は、特定のスチリルベンズオキサゾールまたはスチリルベンズチアゾール化合物を電荷輸送物質として用いたことにより、高感度、電位安定性、高耐久で、しかも電子写真利用分野の広範囲に適用できるという顕著な効果を奏するものである。

特許出願人 キヤノン株式会社

代 理 人 弁理士 狩野 有

Japanese Kokai Patent Application No. Hei 1[1989]-161245

---

Job No.: 166-101331

Translated from Japanese by the Ralph McElroy Translation Company  
910 West Avenue, Austin, Texas 78701 USA

Ref.: JP01161245A

JAPANESE PATENT OFFICE  
PATENT JOURNAL (A)  
KOKAI PATENT APPLICATION NO. HEI 1[1989]-161245

Int. Cl.<sup>4</sup>: G 03 G 5/06  
//C 07 D 263/56  
277/66  
413/06  
413/10  
413/14  
417/10  
417/14

Sequence Nos. for Office Use: B-7381-2H  
7624-4C  
7431-4C  
6761-4C

Filing No.: Sho 62[1987]-318581

Filing Date: December 18, 1987

Publication Date: June 23, 1989

No. of Inventions: 1 (total of 13 pages)

Examination Request: Not filed

ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTOSENSITIVE MATERIAL

Inventors: Koichi Suzuki  
Canon Inc.  
3-30-2 Shimomaruko  
Otaku, Tokyo

Applicant: Canon Inc.  
3-30-2 Shimomaruko  
Otaku, Tokyo

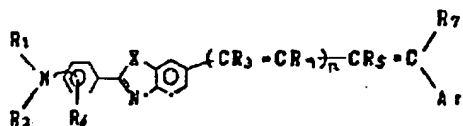
Agent: Tamotsu Kano, patent attorney

[There are no amendments to this patent.]

### Claim

1. Electrophotographic photosensitive material characterized by having a layer containing a styrylbenzoxazole or styrylbenzothiazole compound represented by the general formula shown below:

General formula:



in the formula,  $R_1$  and  $R_2$  represent (un)substituted alkyl groups, aryl groups, aralkyl groups or heterocyclic groups;  $R_1$  and  $R_2$  may be the same or different;  $R_1$  and  $R_2$  may form a ring;  $R_3$ ,  $R_4$  and  $R_5$  represent (un)substituted alkyl groups, aryl groups, aralkyl groups or heterocyclic groups;  $R_3$ ,  $R_4$  and  $R_5$  may be the same or different;  $R_6$  represents a hydrogen atom, alkyl group, alkoxy group, halogen atom or nitro group;  $R_7$  represents a hydrogen atom, (un)substituted alkyl group, aryl group, aralkyl group or heterocyclic group;  $Ar$  represents an (un)substituted aryl group or heterocyclic group;  $R_7$  and  $Ar$  together may form a ring;  $X$  represents an oxygen atom or sulfur atom;  $n$  represents a whole number of 0 or 1.

### Detailed explanation of the invention

#### Industrial application field

The present invention concerns electrophotographic photosensitive materials, more specifically concerns electrophotographic photosensitive materials having low-molecular-weight organic photoconductors imparting improved electrophotographic properties.

#### Prior art

Conventionally, photoconductive substances used in electrophotographic photosensitive materials are inorganic photoconductors such as selenium, cadmium sulfide, zinc oxide, etc. These photoconductive materials have many advantages such as chargeability to a suitable potential in the dark, slight dissipation of charge in the dark, and rapid charge dissipation by light irradiation. On the other hand, they also have various drawbacks. For example, in selenium photosensitive materials, crystallization proceeds readily under the influence of factors such as temperature, humidity, pressure, etc., and crystallization is especially significant at ambient temperatures exceeding 40°C, resulting in reduced chargeability and white spots on images. With cadmium sulfide photosensitive materials, stable sensitivity cannot be obtained in humid conditions, and with zinc oxide photosensitive materials, sensitization by sensitizing dyes,



typically Rose Bengal is necessary. Such sensitizing dyes cause charge decay by corona discharge and photofading by exposure to light, thus images with long-term stability cannot be obtained.

On the other hand, various organic photoconductive polymers have been proposed, the first of which was polyvinylcarbazole. Compared with the inorganic photoconductive materials described above, such polymers have excellent film forming properties and are light weight. However, as of today, their practical application is difficult, because their film forming properties are not sufficient and they are inferior in sensitivity, durability and stability to environmental changes to compared inorganic photoconductive materials.

Low-molecular-weight organic photoconductors have been proposed such as the hydrazone compounds described in US Patent No. 4150987, etc.; triarylpyrazoline compounds disclosed in US Patent No. 3837851, etc.; 9-styrylanthracene compounds described in Japanese Kokai Patent Application Nos. Sho 51[1976]-94828, Sho 51[1976]-94829, etc. With appropriate selection of binders, for such low-molecular-weight organic photoconductors, drawbacks in film forming properties that have been problems in the field of organic photoconductive polymers have been overcome, but the sensitivity is not sufficient.

Recently, a laminated structure with function separation of the photosensitive layer into a charge generation layer and a charge transport layer has been proposed. The electrophotographic photosensitive material with such laminate structure as the photosensitive layer have been enhanced in sensitivity to visible light, charge retention, surface strength, etc. :

Such electrophotographic photosensitive materials have been described in, e.g., US Patent Nos. 3837851, 3871882, etc.

However, electrophotographic photosensitive materials using conventional low-molecular-weight organic photoconductors in the charge transport layer are not sufficient in sensitivity, and with repeated charging and exposure, improvement of variation of light potential and dark potential is highly desirable.

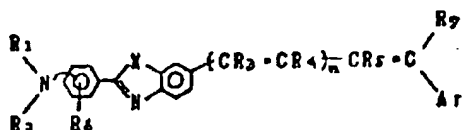
Problems to be solved by the invention

It is an object of the present invention to provide electrophotographic photosensitive materials free from such drawbacks and disadvantages, novel electrophotographic photosensitive materials and also novel charge transport materials used in a laminated photosensitive layer with function separation into a charge generation layer and a charge transport layer.

Means to solve the problems and action

The present invention concerns an electrophotographic photosensitive material characterized by having a layer containing a styrylbenzoxazole or styrylbenzothiazole compound represented by the general formula shown below:

General formula:



in the formula,  $R_1$  and  $R_2$  represent (un)substituted alkyl groups, aryl groups, aralkyl groups or heterocyclic groups;  $R_1$  and  $R_2$  may be the same or different;  $R_1$  and  $R_2$  may form a ring;  $R_3$ ,  $R_4$  and  $R_5$  represent (un)substituted alkyl groups, aryl groups, aralkyl groups or heterocyclic groups;  $R_3$ ,  $R_4$  and  $R_5$  may be the same or different;  $R_6$  represents a hydrogen atom, alkyl group, alkoxy group, halogen atom or nitro group;  $R_7$  represents hydrogen atom, (un)substituted alkyl group, aryl group, aralkyl group or heterocyclic group; Ar represents an (un)substituted aryl group or heterocyclic group;  $R_7$  and Ar together may form a ring; X represents an oxygen atom or sulfur atom; n represents a whole number of 0 or 1.

Specifically,  $R_1$  and  $R_2$  may be methyl, ethyl, propyl, butyl, phenyl, naphthyl, benzyl, phenethyl, naphthylmethyl, furyl, thionyl, benzothionyl, pyridyl, quinolyl, etc. The substituents described above may be halogen atoms such as fluorine, chlorine, bromine, iodine; alkyl groups such as methyl, ethyl, propyl, butyl, etc.; alkoxy groups such as methoxy, ethoxy, propoxy, phenoxy, etc.; the nitro group, cyano group, substituted amino groups such as morpholino, piperidino, etc.

$R_1$  and  $R_2$  together with a substituting nitrogen atom may form a 5- to 7-membered ring.

$R_3$ ,  $R_4$  and  $R_5$  may be groups such as methyl, ethyl, propyl, butyl, phenyl, naphthyl, benzyl, phenethyl, naphthylmethyl, furyl, thionyl, benzothionyl, pyridyl, quinolyl, etc. Substituents may be halogen atoms such as fluorine, chlorine, bromine, iodine; alkyl groups such as methyl, ethyl, propyl, butyl, etc.; alkoxy groups such as methoxy, ethoxy, propoxy, phenoxy, etc.; the nitro group, cyano group, substituted amino groups such as morpholino, piperidino, etc.

$R_6$  may be methyl, ethyl, propyl, butyl, methoxy, ethoxy, propoxy, phenoxy, fluorine, chlorine, bromine, iodine, etc.

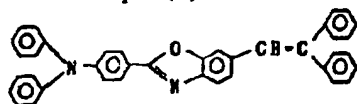
$R_7$  may be ethyl, propyl, butyl, phenyl, naphthyl, benzyl, phenethyl, naphthylmethyl, furyl, thionyl, benzothionyl, pyridyl, quinolyl, etc. Substituents may be halogen atoms such as fluorine, chlorine, bromine, iodine; alkyl groups such as methyl, ethyl, propyl, butyl, etc.; alkoxy groups such as methoxy, ethoxy, propoxy, phenoxy, etc.; the nitro group, cyano group, substituted amino groups such as morpholino, piperidino, etc.

Ar may be phenyl, naphthyl, pyridyl, quinolyl, etc. Substituents may be halogen atoms such as fluorine, chlorine, bromine, iodine; alkyl groups such as methyl, ethyl, propyl, butyl, etc.; alkoxy groups such as methoxy, ethoxy, propoxy, phenoxy, etc.; the nitro group, cyano group, substituted amino groups such as morpholino, piperidino, etc.

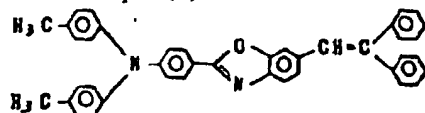
R<sub>7</sub> and Ar together with a bonding carbon atom may form a 5- to 7-membered ring.

Typical examples of the above styrylbenzoxazole and styrylbenzothiazole compounds represented by the general formula are given below.

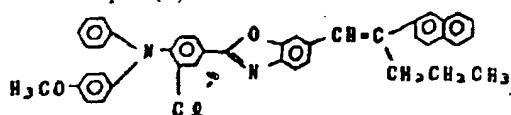
Compound Example (1)



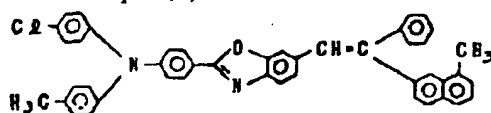
Compound Example (2)



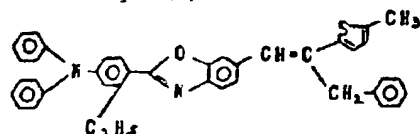
Compound Example (3)



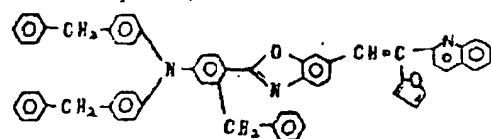
Compound Example (4)



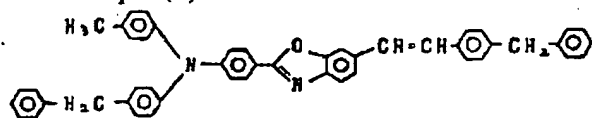
Compound Example (5)



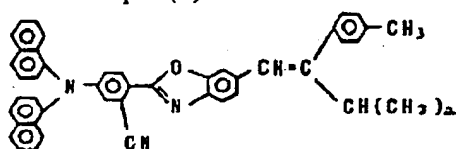
Compound Example (6)



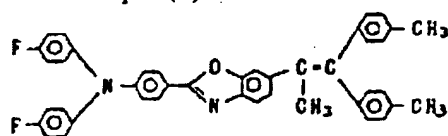
Compound Example (7)



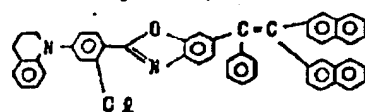
Compound Example (8)



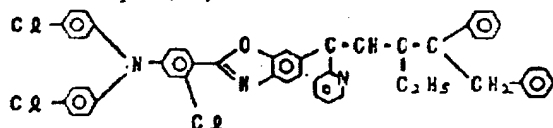
Compound Example (9)



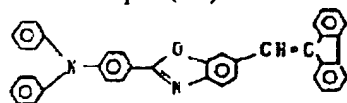
Compound Example (10)



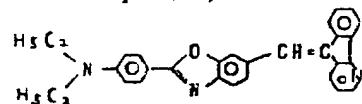
Compound Example (11)



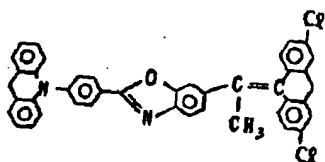
Compound Example (12)



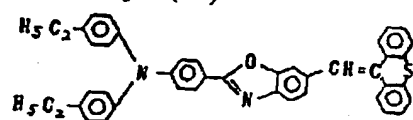
Compound Example (13)



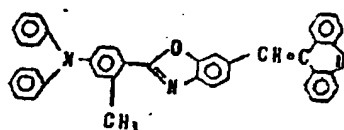
Compound Example (14)



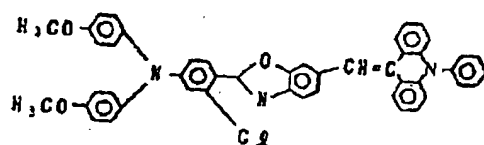
Compound Example (15)



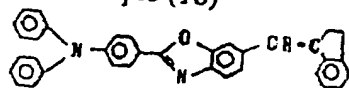
Compound Example (16)



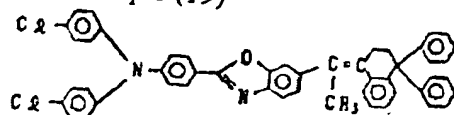
Compound Example (17)



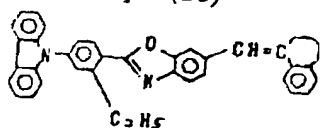
Compound Example (18)



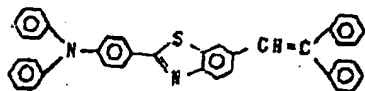
Compound Example (19)



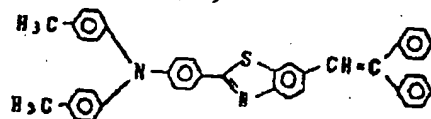
Compound Example (20)



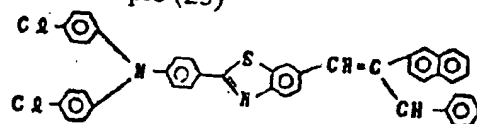
Compound Example (21)



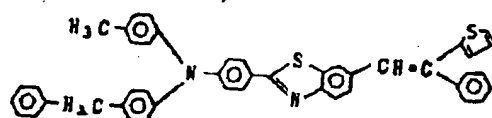
Compound Example (22)



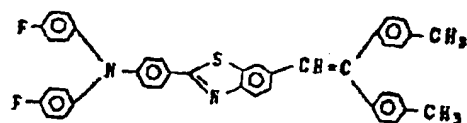
Compound Example (23)



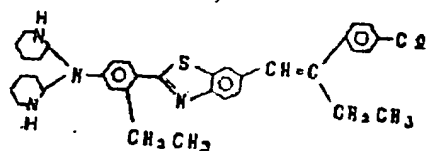
Compound Example (24)



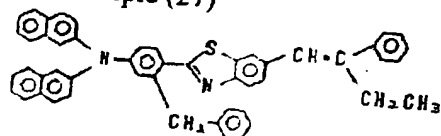
Compound Example (25)



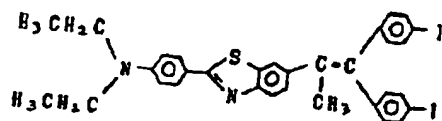
Compound Example (26)



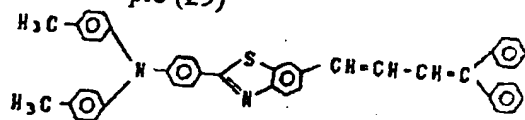
Compound Example (27)



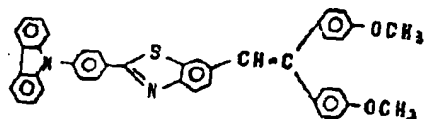
Compound Example (28)



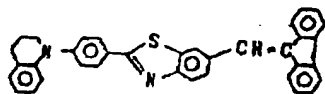
Compound Example (29)



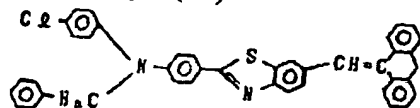
Compound Example (30)



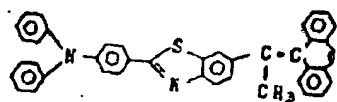
Compound Example (31)



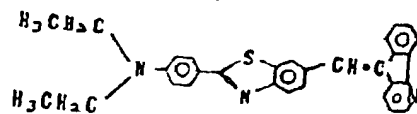
Compound Example (32)



Compound Example (33)



Compound Example (34)







resins, e.g., styrene-butadiene copolymer, styrene-acrylonitrile copolymer, styrene-maleic acid copolymer, etc. Beside such dielectric polymers, organic photoconductive polymers such as polyvinylcarbazole, polyvinylanthracene, polyvinylpyrene, etc. may also be used.

The compounding ratio of such binders and the above styrylbenzoxazole or styrylbenzothiazole compound is preferably 10-500 parts by weight of styrylbenzoxazole or styrylbenzothiazole compound to 100 parts by weight of binder.

The charge transport layer is electrically connected to the charge generation layer described later and receives charge carriers injected from the charge generation layer in the presence of an electric field and is capable of transporting the charge carriers to the surface. The charge transport layer may be laminated on the top of the charge transport layer or laminated on the bottom of the charge transport layer. However, lamination of the charge transport layer on top of the charge generation layer is desirable. The charge transport layer has a limit in transporting charge carriers, and its thickness is generally 5-30  $\mu\text{m}$ , preferably 15-25  $\mu\text{m}$ .

The organic solvents used in forming such charge transport layer may vary according to the type of binders used and are selected preferably from those that do not dissolve the charge transport layer and undercoating.

Specific organic solvents include alcohols such as methanol, ethanol, isopropanol, etc.; ketones such as acetone, methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, cyclohexanone, etc.; amides such as N,N-dimethylformamide, N,N-dimethylacetamide, etc.; sulfoxides such as dimethyl sulfoxide, etc.; ethers such as tetrahydrofuran, dioxane, ethylene glycol monomethyl ether, etc.; esters such as methyl acetate, ethyl acetate, etc.; halogenated hydrocarbons such as chloroform, methylene chloride, dichloroethylene, carbon tetrachloride, trichloroethylene, etc.; aromatics such as benzene, toluene, xylene, monochlorobenzene, dichlorobenzene, etc.

Coating may be done by dip coating, spray coating, spinner coating, bead coating, Meyer bar coating, blade coating, roll coating, curtain coating, etc.

Preferably, drying is done at room temperature until tack free followed by heat drying. Heat drying is done at 30-200°C for 5 min to 2 h in a stationary state or an air flow.

In the present invention, the charge transport layer may contain various additives. The additives may be biphenyl, diphenyl chloride, o-terphenyl, p-terphenyl, dibutyl phthalate, dimethylene glycol phthalate, dioctyl phthalate, triphenyl phosphate, methylnaphthalene, benzophenone, chlorinated paraffin, dilauryl thiopropionate, 3,5-dinitrosalicylic acid, various fluorocarbons.

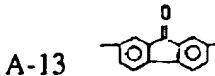
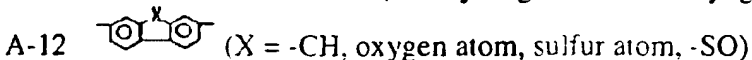
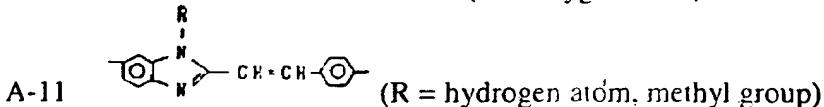
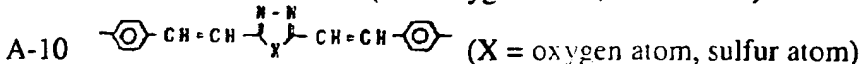
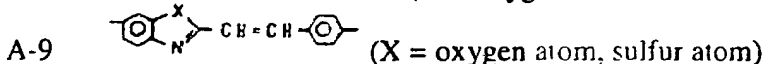
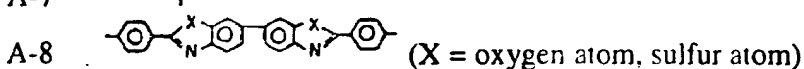
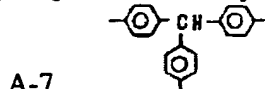
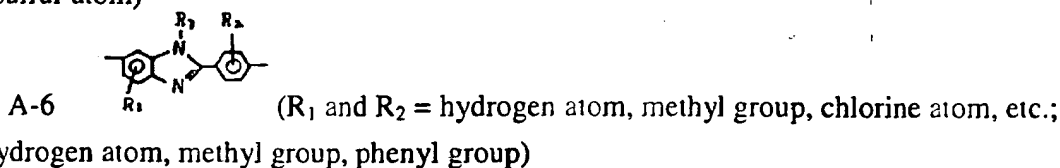
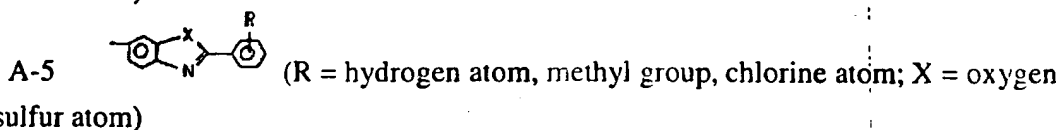
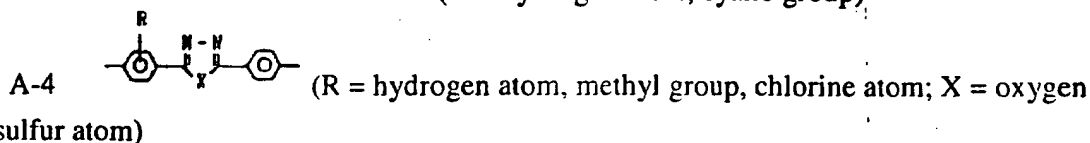
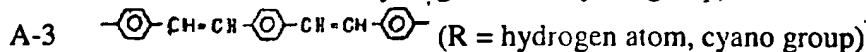
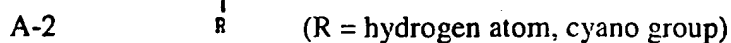
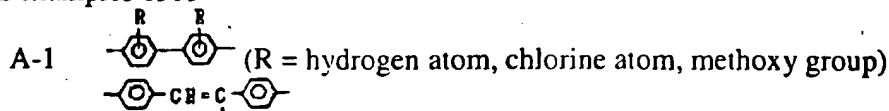
The charge generation layer of the present invention may be a vapor deposition layer or resin dispersed layer of organic charge generation materials chosen from inorganic charge generation materials such as selenium, selenium-tellurium, amorphous silicon, etc., cationic dyes such as pyrylium dyes, thiapyrylium dyes, azulonium dyes, thiacyanine dyes, quinocyanine dyes,

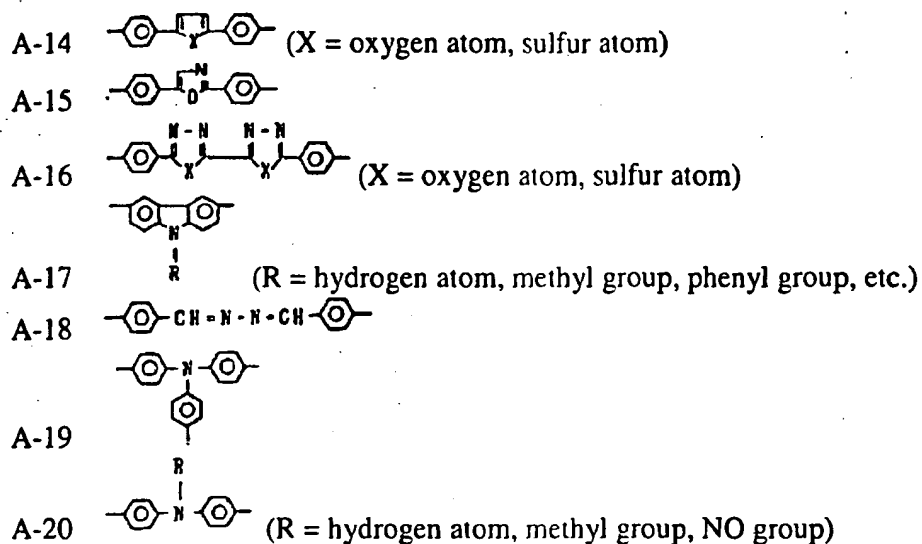
etc., phthalocyanine pigments, polynuclear quinone pigments such as anthoanthrone pigments, dibenzopyrenequinone pigments, pyranthrone pigments, etc.; indigo pigments, quinacridone pigments, azo pigments, etc.

Of the charge generation materials used in the present invention, azo pigments are very diverse, and specifying the structure is difficult. Structures of azo pigments of especially high effects are described in detail.

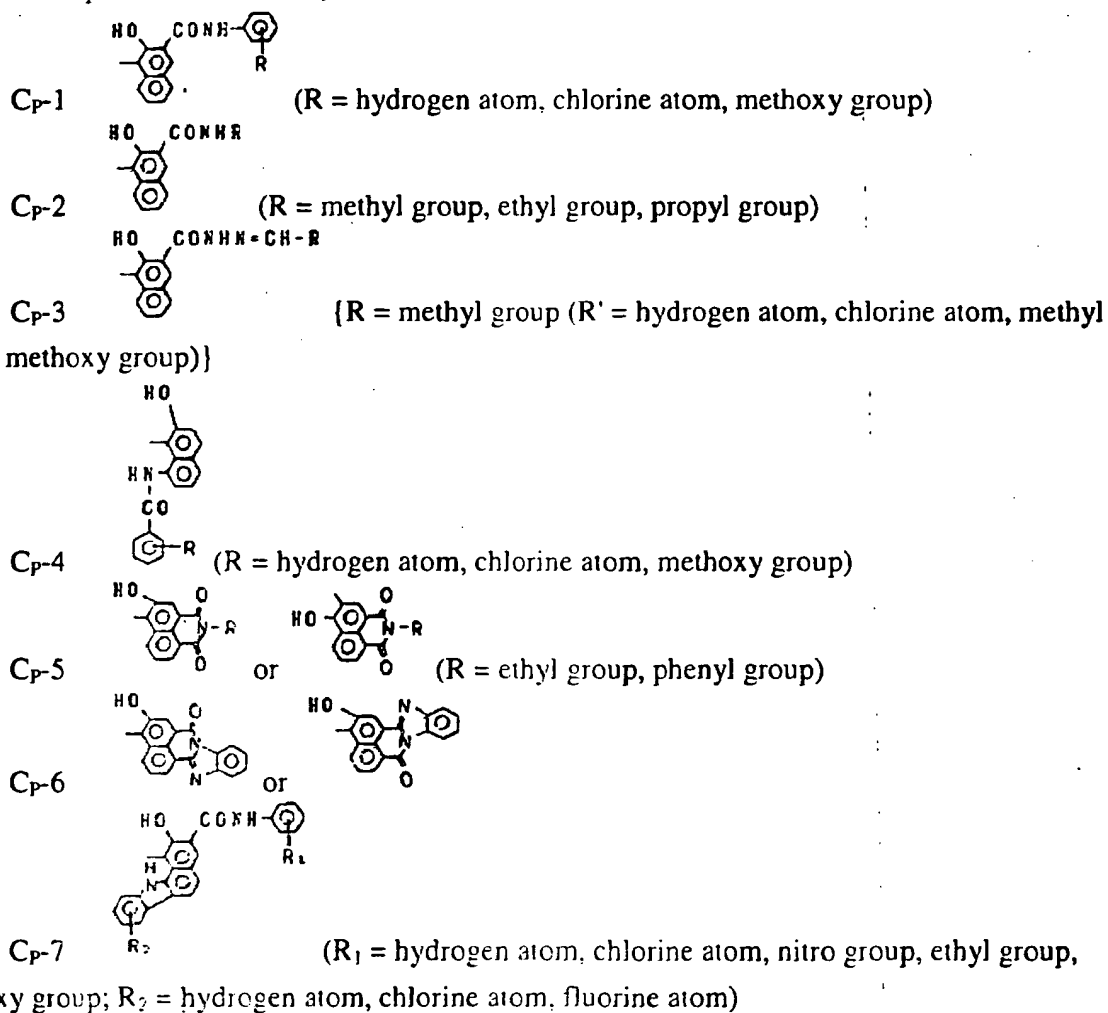
Azo pigments have a general formula  $A-(N=N-Cp)_n$ , with A being the central skeleton, Cp the coupler portion and  $n = 2$  or  $3$ .

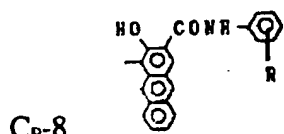
Typical examples of A





Typical examples of the above C<sub>p</sub>





Cp-8

(R = hydrogen atom, chlorine atom, ethyl group, methoxy group,

nitro group, etc.)

Of these, the central skeleton A and coupler Cp are combined as desired to form azo pigments for charge generation materials.

The charge generation layer may be formed by dispersing the above charge generation material in an appropriate binder then coating on a substrate or by forming a vapor deposition film using a vacuum deposition device.

The binders used in forming the charge generation layer by coating may be selected from wide-ranging dielectric materials or selected from organic photoconductive polymers such as poly-N-vinylcarbazole, polyvinylanthracene, polyvinylpyrene, etc. Preferred are dielectric resins such as polyvinylbutyral, polyarylates (bisphenol A-phthalic acid condensation polymers, etc.), polycarbonates, polyesters, phenoxy resins, polyvinyl acetate, acrylic resins, polyacrylamide, polyamides, polyvinylpyridine, cellulose resins, urethane resins, casein, polyvinyl alcohol, polyvinylpyrrolidone, etc. The resin content in the charge generation layers is less than 80 wt%, preferably less than 40 wt%.

Organic solvents used in the coating may be alcohols such as methanol, ethanol, isopropanol, etc.; ketones such as acetone, methyl ethyl ketone, cyclohexanone, etc.; amides such as N,N-dimethylformamide, N,N-dimethylacetamide, etc.; sulfoxides such as dimethyl sulfoxides, etc.; ethers such as tetrahydrofuran, dioxane, ethylene glycol monomethyl ether, etc.; esters such as methyl acetate, ethyl acetate, etc.; aliphatic halogenated hydrocarbons such as chloroform, methylene chloride, dichloroethylene, carbon tetrachloride, trichloroethylene, etc.; aromatics such as benzene, toluene, xylene, ligroin, monochlorobenzene, dichlorobenzene, etc.

Coating may be done by dip coating, spray coating, spinner coating, bead coating, Meyer bar coating, blade coating, roll coating, curtain coating, etc.

The charge generation layer should have the highest possible amount of organic photoconductors for obtaining sufficient absorbance, and to shorten the charge carrier path, the film thickness should be less than 5  $\mu\text{m}$ , preferably 0.01-1  $\mu\text{m}$ . This is for absorption of the most incident light in the charge generation layer for large charge carrier generation and injecting the generated charge carriers into the charge transport layer without loss of the charge carriers by recombination or trapping.

The photosensitive layer of the laminate structure comprising a charge generation layer and charge transport layer is installed on a conductive support. The conductive support may be those having electric conductivity themselves, e.g., aluminum, aluminum alloys, copper, zinc,

stainless steel, vanadium, molybdenum, chromium, titanium, nickel, indium, gold, platinum, etc.; plastics (e.g., polyethylene, polypropylene, polyvinyl chloride, polyethylene terephthalate, acrylic resins, polyethylene fluoride, etc.) having a vacuum deposition layer of aluminum, aluminum alloys, indium oxide, tin oxide, indium oxide-tin oxide alloys, etc.; support obtained by coating plastics or the above conductive supports with a mixture of conductive particles (e.g., aluminum powder, titanium oxide, tin oxide, zinc oxide, carbon black, silver particles, etc.) and a binder; support obtained by impregnating conductive particles into plastics or paper; plastics containing conductive particles.

A subbing layer having barrier and adhesive functions may be installed between the conductive support and photosensitive layer.

The subbing layer may be formed from polyvinyl alcohol, nitrocellulose, ethylene-acrylic acid copolymer, polyamides (nylon 6, nylon 66, nylon 610, copolymerized nylons, alkoxyethylated nylon, etc.), polyurethanes, gelatin, aluminum oxide, etc.

The subbing layer should have a thickness of 0.1-5  $\mu\text{m}$ , preferably 0.5-3  $\mu\text{m}$ .

In the case of photosensitive materials laminated in the order of conductive support, charge generation layer and charge transport layer, the styrylbenzoxazole or styrylbenzothiazole compounds represented by the general formula used in the present invention transport via positive holes, thus it is necessary to charge the charge transport layer negative. With exposure after charging, at the exposed part, positive holes generated in the charge generation layer are injected into the charge transport layer, and as they reach the surface, the negative charge is neutralized, causing attenuation of the surface potential, resulting in electrostatic contrast from the unexposed part. For development, it is necessary to use a positive charge type toner.

In other examples of the present invention, the azo pigments described above and photoconductive pigments and dyes such as pyrylium dyes, thiapyrylium dyes, selenapyrylium dyes, benzopyrylium dyes, benzothiapyrylium dyes, naphthopyrylium dyes, etc. disclosed in US Patent Nos. 3554745, 3567438, 3586500, etc., may be used as sensitizers.

In other examples, eutectic complexes of pyrylium dyes and alkylidenediarylene part-containing dielectric polymers disclosed in US Patent No. 3684502 may be used as sensitizers. Such eutectic complexes can be obtained, e.g., by dissolving 4-[4-bis(2-chloroethyl)aminophenyl]-2,6-diphenylthiapyrylium perchlorate and poly(4,4'-isopropylidenediphenylene carbonate) in a halogenated hydrocarbon solvent (e.g., dichloromethane, chloroform, carbon tetrachloride, 1,1-dichloroethane, 1,2-dichloroethane, 1,1,2-trichloroethane, chlorobenzene, bromobenzene, 1,2-dichlorobenzene, etc.) then treating with a nonpolar solvent (e.g., hexane, octane, decane, 2,2,4-trimethylbenzene, ligroin) to obtain a particulate eutectic complex.

The electrophotographic photosensitive material in the examples may contain binders such as styrene-butadiene copolymer, silicone resin, vinyl resin, vinylidene chloride-acrylonitrile copolymer, vinyl acetate-vinyl chloride copolymer, polyvinylbutyral, polymethyl methacrylate, poly-n-butyl methacrylate, polyesters, cellulose acetate, etc.

The electrophotographic photosensitive materials may be used not only in electrophotographic copiers, but also in a wide range of applications in the area of electrophotographic applications such as laser printers, CRT printers, electrophotographic plate systems, etc.

The electrophotographic photosensitive materials of the present invention have high sensitivity and have advantages of very little variation in light voltage and dark voltage in repeated charging and exposure.

#### Application examples

##### Application Example 1

$\beta$ -Type copper phthalocyanine (trade name: Lionel Blue NCB Toner, product of Toyo Ink Co.) was refluxed with water, ethanol then benzene and filtered to obtain a purified pigment, and 7 g of this pigment, 14 g of Polyester Adhesive 49,000 (trade name of Dupont Co., solids content: 20%), 35 g of toluene and 35 g of dioxane were mixed and dispersed in a ball mill for 6 h to obtain a coating solution.

This coating solution was coated to a thickness of 0.5  $\mu\text{m}$  when dry on an aluminum sheet using a Meyer bar to form a charge generation layer.

Next, 7 g of the above illustrative compound (1) as charge transport material and 7 g of polycarbonate (trade name: Panlite K-1300, product of Teijin Kasei Co.) were dissolved by stirring in a mixture of 35 g of tetrahydrofuran and 35 g of chlorobenzene, coated on the above charge generation layer using a Meyer bar to form a charge transport layer with a thickness of 20  $\mu\text{m}$  when dry to obtain an electrophotographic photosensitive material having a two-ply photosensitive layer.

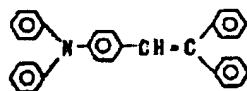
This electrophotographic photosensitive material was subjected to corona discharging of -5 kV by a static process using electrostatic copying paper tester Model SP-428 of Kawaguchi Denki Co., held in the dark for 1 sec, exposed with 5 lux and measured for charging property.

For the charging property, the exposure ( $E_{1/2}$ ) needed for reducing the surface potential ( $V_0$ ) and potential ( $V_1$ ) after stored 1 sec in the dark by  $\frac{1}{2}$  was measured.

For measurement of the variation in light voltage and dark voltage in repeated use, the above electrophotographic photosensitive material was loaded on the photosensitive drum cylinder of a PPC copying machine under the trade name NP-150Z from Canon Co. and used to

make 50,000 copies, and the variation in light part voltage ( $V_L$ ) and dark part voltage ( $V_D$ ) before and after 50,000 copies was measured.

Similar operation was carried out using the compound shown below instead of the Compound Example (1) to obtain comparative sample 1 which was then subjected to similar tests.



Japanese Kokai Patent Application No. Sho 60[1985]-93445

Results are shown below.

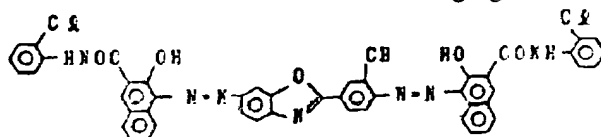
	$V_D$ (-V)	$V_L$ (-V)	$E_{1/2}$ (log, sec)
① 实施例 1	690	680	1.9
② 比较例 1	700	665	3.6
	初期 5 万枚耐久後 ③		
① 实施例 1	$V_D$ (-V)	690	670
	$V_L$ (-V)	130	160
② 比较例 1	$V_D$ (-V)	700	600
	$V_L$ (-V)	140	230

Key: 1 Application Example 1  
 2 Comparative Example 1  
 3 Initial After 50,000 copies

The above results show that the electrophotographic photosensitive material of the present invention is superior in sensitivity and voltage stability after repeated use compared to the comparative sample.

#### Application Examples 2-14

Compound Examples (2), (3), (5), (7), (9), (14), (18), (23), (25), (27), (31), (33) and (35) were used in place of the charge transport material used in Application Example 1, and the pigment shown below was used for the charge generation material:



Otherwise, the process of Application Example 1 was repeated to obtain electrophotographic photosensitive materials corresponding to Application Examples 2-14, which were then measured for electrophotographic properties. Results are shown below.

① 实施例	② 例示化合物	$V_D$ (-V)	$V_L$ (-V)	$E_{1/2}$ (lux, sec)
2	(2)	695	690	1.7
3	(3)	700	690	1.2
4	(5)	695	675	2.8
5	(7)	705	690	3.4
6	(9)	700	670	1.9
7	(14)	700	680	2.0
8	(18)	690	665	1.9
9	(23)	700	690	2.0
10	(25)	705	680	3.6
11	(27)	695	670	2.8
12	(31)	700	665	1.7
13	(33)	695	685	3.7
14	(35)	695	690	2.3

Key: 1 Application Example  
2 Compound Examples

① 实施例	② 初期		③ 5万枚耐久後	
	$V_D$ (-V)	$V_L$ (-V)	$V_D$ (-V)	$V_L$ (-V)
2	695	135	690	155
3	695	135	690	145
4	690	145	670	165
5	700	140	685	150
6	690	140	660	170
7	685	135	670	155

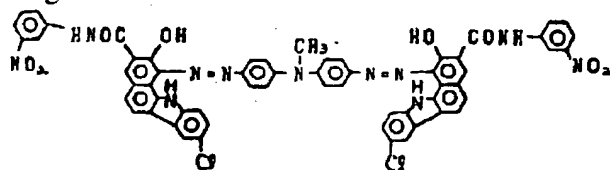


8	6 8 0	1 4 0	6 5 5	1 7 0
9	6 9 0	1 3 5	6 7 5	1 6 5
1 0	6 9 0	1 4 5	6 5 0	1 8 0
1 1	6 8 0	1 4 0	6 7 0	1 6 5
1 2	6 8 0	1 4 5	6 5 5	1 6 5
1 3	6 8 5	1 4 0	6 7 5	1 5 5
1 4	6 9 5	1 4 5	6 9 0	1 6 0

Key: 1 Application Example  
 2 Initial  
 3 After 50,000 copies

#### Application Example 15

An aluminum cylinder was dip-coated with a casein-ammonia aqueous solution (casein: 11.2 g, 28% ammonia water: 1 g, water: 222 mL) and dried to form a subbing layer of coating weight 1.0 g/m<sup>2</sup>.



Next, 1 part by weight of charge generation material having the structure shown above, 1 part by weight of butyral resin (trade name: S-Lex BM-2, product of Sekisui Kagaku Co.) and 30 parts by weight of isopropyl alcohol were dispersed in a ball mill for 4 h. This dispersion was dip-coated on the above subbing layer and dried to form a charge generation layer with a thickness of 0.3  $\mu\text{m}$ .

Next, 1 part by weight of Compound Example (2) as charge transport material, 1 part by weight of polysulfone (trade name: P1700, Union Carbide Co.) and 6 parts by weight of monochlorobenzene were stirred for dissolution.

The resulting solution was dip-coated on the charge generation layer and dried to form a charge transport layer with a thickness of 12  $\mu\text{m}$ .

The resulting photosensitive material was subjected to corona discharging of -5 kV.

The surface potential at this time (initial potential  $V_0$ ) was measured after being stored 5 sec in the dark (attenuation). The sensitivity was evaluated by measuring the dosage necessary for attenuating the voltage  $V_k$  after dark decay to  $\frac{1}{2}$  ( $E1/2$ :  $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ ). In this measurement, a gallium/aluminum/arsenic tertiary system semiconductor laser (oscillation wavelength: 780 nm) was used for the light source. Results are shown.

$V_0$ : -690 V

$$\text{Voltage retention} \left( \frac{V_k}{V_0} \times 100 \right) : 95\%$$

E1/2: 1.9  $\mu\text{J}/\text{cm}^2$

Next, the above photosensitive material was set in place of the LBP-CX photosensitive member on a laser printer (LBP-CX, produced by Canon) which is an electrophotographic system printer of the reverse development system equipped with the semiconductor laser as described above, and a real image formation test was conducted.

The conditions are given below.

Surface potential after primary charging: -700 V, surface potential after image exposure: -150 V, transfer potential: +700 V, developer polarity: negative, process speed: 50 mm/sec, developing conditions (developing bias): -450 V, image exposure scanning system: image scanning, exposure before primary charging: 50 lux·sec. Red color, whole surface exposure image formation was conducted by line scanning of the laser beam following the letter signals and image signals, whereby good printing was obtained for both letters and images.

#### Application Example 16

A mixture of 3 g of 4-(4-dimethylaminophenyl)-2,6-diphenylthiapyrylium perchlorate and 5 g of the above Compound Example (7) with 100 mL of a solution of a polyester (Polyester Adhesive 49000, produced by Du Pont) in toluene-dioxane (50:50) was dispersed in a ball mill for 6 h. The dispersion was applied on an aluminum sheet with a Meyer bar to a film thickness of 15  $\mu\text{m}$  after drying.

The electrophotographic characteristics of the photosensitive material thus prepared were measured according to the same method as in Application Example 1. The results are shown below.

$V_0$ : -700 V,  $V_1$ : -695, E1/2: 2.4 lux sec

Initial stage

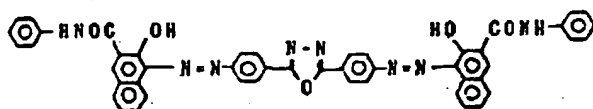
$V_D$ : -695 V,  $V_L$ : -145 V

After successive copying of 50,000 sheets

$V_D$ : -680 V,  $V_L$ : -165 V

#### Application Example 17

On an aluminum plate, an aqueous ammonia solution of casein (described above) was applied with a Meyer bar and dried to form a subbing layer with a thickness of 1  $\mu\text{m}$ .



Next, 5 g of the diazo pigment having the above structure was dispersed together with a solution of 2 g of a butyral resin (butyral formation degree 63 mol%) dissolved in 95 mL of ethanol, the dispersion was applied on the subbing layer to form a charge generation layer with a film thickness of 0.4  $\mu\text{m}$  after drying.

Next, a solution of 5 g of the above Compound Example (34) and 5 g of a poly-4,4'-dioxydiphenyl-2,2-propane carbonate (viscosity-average molecular weight 30,000) dissolved in 150 mL of dichloromethane was coated on the charge generation layer and dried to form a charge transport layer with a film thickness of 11  $\mu\text{m}$ , thereby preparing an electrophotographic photosensitive material.

The electrophotographic characteristics of the electrophotographic photosensitive material thus prepared were measured according to the same method as in Application Example 1. The results are shown below.

$V_0$ : -700 V,  $V_1$ : -690,  $E1/2$ : 2.3 lux sec

Initial stage

After successive copying of 50,000 sheets

$V_D$ : -690 V

$V_D$ : -670 V

$V_L$ : -140 V

$V_L$ : -165 V

#### Application Example 18

A surface-cleaned 0.2 mm-thick molybdenum plate (support) was fixed at a predetermined position in a glow discharge vapor deposition tank. Next, the tank was internally evacuated to a vacuum degree of about  $5 \times 10^{-6}$  torr. Then, by elevating the input voltage of the heater, the molybdenum support temperature was stabilized to 150°C. Then, hydrogen gas and silane gas (15 vol % based on hydrogen gas) were introduced into the tank to be stabilized to 0.5 torr by controlling the gas flow rates and the main valve of the vapor deposition tank.

Next, a high frequency power of 5 MHz was applied to the induction coil to generate glow discharging internally of the coil in the tank to provide an input power of 30 W. Under the above conditions, an amorphous silicon film was grown on the substrate and the same conditions were maintained until the film thickness became 2  $\mu\text{m}$ , followed by intermission of glow discharging. Then, with the heating heater and the high frequency power source being turned off, and after the substrate temperature reached 100°C, outflow valves for hydrogen gas and silane gas were closed once the pressure in the tank reached  $10^{-5}$  torr or less. Then, the pressure was returned to atmospheric and the substrate was taken out.

Next, on the amorphous silicon layer, except for using the Compound Example (16) as the charge transporting compound, a charge transport layer was formed in entirely the same manner as in Application Example 1.

The photosensitive material thus obtained was set in a charging exposure experimental device and subjected to corona charging at -6 K V, followed immediately by irradiation of a light image. The light image was irradiated through a transmission type test charge by use of a tungsten lamp light source.

Immediately thereafter, positive chargeable developer (containing toner and carrier) was cascaded on the surface of the photosensitive material, whereby a good toner image was obtained on the surface of the photosensitive material.

#### Application Example 19

After 3 g of 4-(4-dimethylaminophenyl)-2,6-diphenylthiapyrylium perchlorate and 3 g of poly(4,4'-isopropylidenediphenylene carbonate) were thoroughly dissolved in 200 mL of dichloromethane, 100 mL of toluene were added to precipitate an amorphous complex. The precipitate was filtered off and then redissolved with addition of dichloromethane, followed by the addition of 100 mL of n-hexane to the solution to obtain a precipitate of an amorphous complex.

The amorphous complex (5 g) was added to 95 mL of a methanol solution containing 2 g of a polyvinylbutyral and the mixture was dispersed in a ball mill for 6 h. The dispersion was applied on an aluminum plate having a casein layer with a Meyer bar to a film thickness of 0.4  $\mu\text{m}$  after drying to form a charge generation layer.

Next, a coated layer of a charge transport layer was formed on the charge generation layer in entirely the same manner as in Application Example 1 except for using the Compound Example (18).

The electrophotographic characteristics of the photosensitive material thus prepared were measured according to the same method as in Application Example 1. The results are shown below.

$V_0$ : -695 V,  $V_1$ : -685 V,  $E1/2$ : 3.4 lux·sec

Initial stage

$V_D$ : -690 V,  $V_L$ : -145 V

After 50,000 copies

$V_D$ : -660 V,  $V_L$ : -195 V

### Application Example 20

The same eutectic complex as used in Application Example 19 (5 g) and 5 g of the above Compound Example (25) were added to 150 mL of a tetrahydrofuran solution of a polyester (shown above), followed by thorough mixing under stirring.

The mixture was coated on an aluminum sheet with a Meyer bar to a film thickness of 15  $\mu$  after drying.

The electrophotographic characteristics of this photosensitive member were measured according to the same method as in Application Example 1. The results are shown below.

$V_0$ : -700 V,  $V_1$ : -690 V,  $E1/2$ : 2.5 lux·sec

Initial stage

$V_D$ : -690 V,  $V_L$ : -140 V

After 50,000 copies

$V_D$ : -675 V,  $V_L$ : -150 V

### Effects of the invention

By using certain styrylbenzoxazole or styrylbenzothiazole compounds as charge transport materials, the electrophotographic photosensitive materials of the present invention have high sensitivity, potential stability, durability and significant effects for use in a wide range of applications in the electrophotography field.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**